

© WPI / DERWENT

- AN - 1981-91830D [50]
- TI - Plasticiser for acetyl:cellulose esp. for tobacco filters - comprises methyl:succinic acid di:ester and/or glutaric acid di:ester
- AB - J56139539 Plasticiser comprises (a) methylsuccinic acid diester of formula $R1OCOCH2CH(CH3)COOR2$ (I) and/or (b) glutaric acid diester of formula $R3OCOCH2CH2CH2COOR4$ (II). In which R1-R4 are alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aryl or hydroxyalkyl gps.
- Component (a) includes, e.g. dimethyl methylsuccinate, diamyl methylsuccinate, dibenzyl methylsuccinate. Component (b) includes, e.g. dimethyl glutarate, di-n-propyl glutarate. The amt. of the plasticiser used is 1-50 wt.% of acetylcellulose. The plasticiser improves the tensile strength of acetylcellulose, and is used for tobacco-filters.
 - The plasticiser dissolves satisfactorily acetylcellulose having low and high acetalation degree and has neither toxicity nor corrosive property. It has pleasant smell and quickly cures acetylcellulose and provides a curing prod. having excellent mechanical strength.
- PLASTICISED ACETYL CELLULOSE TOBACCO FILTER COMPRISE METHYL SUCCINIC ACID DI ESTER GLUTARIC ACID DI ESTER
- PN - JP56139539 A 19811031 DW198150 004pp
- IC - C08K5/10 C08L1/12
- MC - A03-A02 A08-P04 E10-E04G E10-E04K E10-G02F E10-G02G
- DC - A11 E19
- PA - (UBEI) UBE IND LTD
- PR - JP19800042846 19800403

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—139539

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 1/12
C 08 K 5/10

識別記号
C A A

庁内整理番号
7342—4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981)10月31日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ アセチルセルロースの可塑剤

⑯ 特 願 昭55—42846

⑰ 出 願 昭55(1980)4月3日

⑱ 発 明 者 梅村純郎

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 堀辺忠男

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 松為周信

宇部市大字小串1978番地の5字

部興産株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 池田嘉作

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 古賀邦俊

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 久行輝美

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑲ 出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

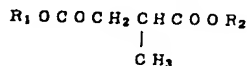
1. 発明の名称

アセチルセルロースの可塑剤

2. 特許請求の範囲

(1) メチルコハク酸ジエステルおよび／または
グルタル酸ジエステルからなる、アセチルセルロースの可塑剤

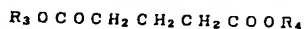
(2) メチルコハク酸ジエステルが、一般式



(ただし式中 R_1 , R_2 は、同一または相異なりアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシアルキル基を示す。)

で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項記載の可塑剤。

(3) グルタル酸ジエステルが、一般式



(ただし式中 R_3 , R_4 は、同一または相異なりアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシアルキル基を示す。)

で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項記載の可塑剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アセチルセルロースの新規可塑剤を提供するものである。

アセチルセルロースは、耐候性、耐薬品性、耐熱性、透明性、難燃性などが優れている。しかしアセチルセルロースの溶剤、可塑剤が少なく、またそれらは一長一短を有しているため、上記優れた特性を有しているにもかかわらず、各用途に対する使用量は、他の合成樹脂や繊維に比較して、それほど多くない。

アセチルセルロースの用途の1つとして、タバコフィルターがあり、このタバコフィルターを製造する際、可塑剤は不可欠である。すなわち、可塑剤はアセチルセルロースを部分的に溶解し、溶解した部分をランダムに結合させフィルターの形状を保持させ、適度の硬度を付与するために使用されるものである。

この用途の可塑剤として、一般にトリアセチン

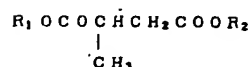
あるいはトリエチレングリコールジアセテートなどが用いられている。しかしこれらはいずれも、アセチルセルロースの溶解性には優れているが、硬化時間が2~24時間と長いため、しばしばフィルター断面が卵型につぶれた形状で硬化することがあり、また喫煙時に苦味を感じるという欠点も有している。

またアセチルセルロースは、タバコフィルター他、一般繊維、写真フィルム、安全ガラス、機能性高分子膜、基材などの各種用途を有しており、その可塑剤としてフタル酸ジエステル、アルキルフタルアルキルグリコレート、ショウ脳、リン酸トリブチルなどが使用されている。しかしこれらの可塑剤は、^{セリ}アセチルセルロースの溶解性に劣る、毒性や腐食性がある、十分な機械的強度を得られない、あるいは工業的に利用するには高価すぎる、などいずれかの欠点を有している。

本発明者らは、これら従来公知のアセチルセルロースの可塑剤が有している欠点を解決することのできる可塑剤を開発する目的で、広範の物質を

対象として、その作用を検索した。その結果、メチルコハク酸ジエステル、グルタル酸ジエステル、およびこれらの混合物が、アセチルセルロースの可塑剤として極めて有用であることを見出し、本発明に到達した。

本発明におけるアセチルセルロースの可塑剤の1つであるメチルコハク酸ジエステルは、次式で示される。

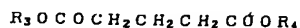


ただし式中R₁、R₂は同一または相異なりアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシアルキル基を示す。なお、アルキル基とアルケニル基は炭素数20までのものが好ましく、シクロアルキル基は炭素数4~10、アリール基は炭素数6~10のものが好ましく、ヒドロキシアルキル基は炭素数2~8のものが好ましい。

その具体例としては、メチルコハク酸ジメチル、メチルコハク酸ジエチル、メチルコハク酸ジプロ

ピル、メチルコハク酸ジアミル、メチルコハク酸ジヘキシル、メチルコハク酸ジヘプチル、メチルコハク酸ジオクタール、メチルコハク酸ジノニル、メチルコハク酸ジデシル、メチルコハク酸ジドデシル、メチルコハク酸ジベンタデシル、メチルコハク酸ジオクタデシル、メチルコハク酸ジシクロヘキシル、メチルコハク酸ジアリル、メチルコハク酸ジフェニル、メチルコハク酸ジベンシル、エチレングリコールのメチルコハク酸ジエステル、プロピレングリコールのメチルコハク酸ジエステルおよびグリセリンのメチルコハク酸ジエステルなどが挙げられる。

本発明におけるアセチルセルロースの可塑剤のもう一つであるグルタル酸ジエステルは、次式で示される。



ただし式中R₃、R₄は、同一または相異なりアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシアルキル基を示す。なお、アルキル基とアルケニル基は炭素数20までのもの

のが好ましく、シクロアルキル基は炭素数4~10、アリール基は炭素数6~10のものが好ましく、ヒドロキシアルキル基は炭素数2~8のものが好ましい。

その具体例としては、上記メチルコハク酸ジエステルの具体例に対応する、グルタル酸のジエステルが挙げられる。

これらメチルコハク酸ジエステル、グルタル酸ジエステルは、各々単独でアセチルセルロースの可塑剤として有用であるが、両者を混合した状態でも使用に供せる。

メチルコハク酸ジエステルは、通常工業的にはプロピレンのオキシカルボキシ反応(すなわちプロピレン、一酸化炭素、酸素およびアルコールとのカップリング反応)で製造される。この製法では、グルタル酸ジエステルがかなりの割合いで併産するが、本発明によるとこれらの混合エステルを分離することなく、そのままの状態でもアセチルセルロースの可塑剤として利用できる。

本発明におけるメチルコハク酸ジエステル、ま

たはグルタル酸ジエステルは、酢化度の低いアセチルセルロースはもちろんのこと酢化度の高いトリアセチルセルロースを良く溶かし、毒性や腐食性も全くなく安全性が高く、しかも快適な臭いを有している。また、アセチルセルロースを結束、硬化させる速度が速く、硬化したアセチルセルロースに強い機械的強度を与えることができる。

従って、メチルコハク酸ジエステル、グルタル酸ジエステル、およびこれらの混合物は、アセチルセルロースの各種用途に対する可塑剤、特にタバコフィルター用の可塑剤として、極めて有用である。

本発明における可塑剤の使用量は、アセチルセルロースの用途によって異なるが、通常アセチルセルロースに対し1～5.0重量%用いられる。

次に、本発明の実施例および比較例を挙げる。
実施例1～15および比較例1、2

直径14.3mm、厚さ0.1mmの円形状アセチルセルロース用紙(ミリボア社製)の半円部を、噴霧液が散噴しないように厚紙で覆い、残りの半円部

に各種可塑剤の所定量をスプレーガンで均一に噴霧した後、20℃の雰囲気中に3時間放置した。次いで両半円部の用紙から、ダンベル型打ち抜き機で、平行部分の幅が10mmで長さ30mmのダンベル型試験片を切り抜いた。

上記と同様の方法で数個のダンベル型試験片を作り、これらを直ちに定速荷重型引張り試験機(インストロン社製)で、チャック間距離50mm、引張り速度10mm/minで引張り試験を行ない、次式によってアセチルセルロースの引張り強度の増加率を測定した。

$$\text{アセチルセルロースの引張り強度の増加率(\%)} = \left\{ \frac{\text{(可塑剤噴霧の数個の試験片の引張り強度の平均値)}}{\text{(可塑剤無噴霧の数個の試験片の引張り強度の平均値)}} - 1 \right\} \times 100$$

その結果を、第1表に示す。なお、第1表の可塑剤の噴霧量は、供試アセチルセルロース用紙の半円部の重さを、100重量部としたときの重量部である。

第 1 表

	可 塑 剤	可塑剤の噴霧量 (重量部)	アセチルセルロースの引張り強度 の増加率(%)
実 施 例	1 メチルコハク酸ジメチル	3.8	5.2
	2 メチルコハク酸ジエチル	"	4.6
	3 メチルコハク酸ジn-プロピル	1.0	4.0
	4 メチルコハク酸ジn-ブチル	4.5	4.7
	5 メチルコハク酸ジ2-エチルヘキシル	3.8	4.0
	6 メチルコハク酸ジシクロヘキシル	"	4.2
	7 メチルコハク酸ジアリル	"	3.8
	8 メチルコハク酸ジベンジル	"	3.5
	9 エチレンジグリコールのメチルコハク酸ジエステル	"	5.0
	10 グルタル酸ジメチル	"	4.5
	11 メチルコハク酸ジメチル(54%) グルタル酸ジメチル(46%)	3.5	4.8
	12 メチルコハク酸ジエチル(54%) グルタル酸ジエチル(46%)	2.0	3.5
	13 メチルコハク酸ジn-プロピル(50%) グルタル酸ジn-プロピル(50%)	8	3.0
	14 プロピレンジグリコールのグルタル酸ジエステル	3.8	3.6
	15 グルタル酸ジシクロヘキシル	"	3.2
比 較 例	1 トリアセチン	"	5
	2 "	1.0	4

この結果から、本発明の可塑剤は公知の可塑剤に比較し、アセチルセルロースの引張り強度を著るしく向上させること、すなわち本発明の可塑剤はアセチルセルロースを良く溶かすことが理解される。

実施例16～18および比較例3、4

平均酢化度2.5のアセチルセルロースフレークを、42～28メッシュに粉砕した後、この粉砕物3gと各種可塑剤3.0gとを5mm径のガラス製試験管に入れた。

次いで、この試験管をオイル浴につけ、オイル浴の温度を徐々に上昇させ、アセチルセルロースフレークが完全に溶解し透明になる温度を測定した。

その結果を、第2表に示す。

第 2 表

		可 塑 剤	アセチルセルロースフレークが溶解した温度(℃)
実施例	16	メチルコハク酸ジメチル	60~62
	17	メチルコハク酸ジエチル	62~65
	18	メチルコハク酸ジメチル(54%) グルタル酸ジメチル(46%)	60~62
比較例	3	トリアセチン	98~100
	4	フタル酸ジ-n-ブチル	98~100

この結果から本発明の可塑剤は、公知の可塑剤に比較し、アセチルセルロースの溶解性が高いことが理解される。

実施例 19

単繊維デニール4、総デニール43,000のセルロースアセテートトウ1.0gを伸展し、トウに対して7wt.%のメチルコハク酸ジメチルを均一に噴霧した後、50℃の乾燥機中に10分間保持した。

次いで、電子顕微鏡で観察した結果、かなりの単繊維が互いに結果硬化していることが判明した。

また、実施例2~15で用いた本発明の各可塑

剤についても、同様の実験を行なった結果、いずれの可塑剤の場合にも、単繊維が互いに結果硬化していることが認められた。

比較例 5

メチルコハク酸ジメチルの代りに、トリアセチンを用いた他は、実施例19と同様の方法で実験を行なった。

その結果、単繊維同志の結果硬化している部分はほとんど認められず、トウの上下端を軽く引張り続けるとトウはすばやく解れ、ついには完全に2つに分かれてしまった。

この実施例19および比較例5の結果から、本発明の可塑剤は公知の可塑剤に比較して、アセチルセルロースの結果硬化速度が非常に速いことが理解される。

特許出願人 宇部興産株式会社